

ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТА ДИСПЕРСНОГО УПРОЧНЕНИЯ ПЛАТИНОРОДИЕВОГО СПЛАВА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ УПРОЧНЕНИЯ

INFLUENCE OF EFFECT OF DISPERSE HARDENING OF PLATINUM-RHODIUM ALLOY ON HARDENING CHARACTERISTICS

Логинов Ю.Н., Фомин А.А.

Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, unl@mtf.ustu.ru

Сопоставлены характеристики упрочнения сплавов платины и родия в обычном исполнении и в дисперсно-упрочненном виде. Выявлено аномальное снижение прочностных характеристик обоих сплавов вблизи степени деформации 1...1,2.

Дисперсно-упрочненные материалы выгодно отличаются от остальных композиционных материалов высокой технологической пластичностью, что позволяет путем обычной деформации получать листы, фольгу, трубы, профили, проволоку.

Для повышения механической прочности металлов платиновой группы и улучшения высокотемпературных свойств предлагается легировать их элементами, способными образовывать тугоплавкие дисперсные соединения в присутствии кислорода при температурах 900 - 1200°C. Полученные сплавы также предназначаются для изделий стекольной промышленности и имеют повышенную прочность при высоких температурах.

В конце XX века в исследовательском центре «Johnson Matthey Company» (США) был разработан процесс дисперсного упрочнения платины небольшими добавками очень тонкой, хорошо диспергированной неметаллической фазы. Практически количество дисперсной фазы должно быть не более 0,5% (объемн.), что в грубом приближении соответствует концентрации порядка 0,1%.

Новый материал, названный ZGS-Pt («Zirconia grain stabilized»), получил широкое применение в промышленности. Его прочность и сопротивление ползучести лучше, чем у стандартных платинородиевых сплавов. Наряду с этим он отличается высокой химической инертностью, присущей платине. В качестве дисперсной фазы используют очень мелкие частицы окиси циркония в очень малых концентрациях менее 0,5% (объемн.).

В производственных условиях трудно получить с достаточной точностью такую малую концентрацию дисперсной фазы. Ни процессы непосредственного смешивания порошков платины и окисла циркония, ни получение композитов из них через интерметаллические соединения в промышленных условиях не могут быть достаточно хорошо проконтролированы, чтобы обеспечить необходимую степень дисперсности, обеспечивающую воспроизводимость свойств в конечном продукте. Эта проблема может быть решена, если формировать дисперсные фазы естественным

путем в самой платиновой матрице при помощи специальной технологии внутреннего окисления, позволяющей получать очень малые концентрации чрезвычайно тонких, однородных, расположенных на определенном расстоянии друг от друга частиц окисла реакционно-способного металла в платиновой матрице[1-3]. Такая методика составляет основу разработки дисперсионного упрочнения платины окислами циркония, причем исходным продуктом является сплав платины, содержащий 0,06 % Zr в твердом состоянии.

В данной работе было принято решение сравнить эффект дисперсионного упрочнения для платинородиевого сплава с одним и тем же содержанием родия(10%). Для построения кривых упрочнения в координатах сопротивление деформации – степень деформации ($\sigma_s - \epsilon$) проводились стандартные испытания образцов на растяжение по ГОСТ 10446-80. Исследование проводилось в лаборатории механических испытаний ОАО «Екатеринбургский завод ОЦМ» на испытательной машине Instron модели 3365. Образцами для испытания являлись отрезки проволоки, полученные методом холодного волочения, предварительный отжиг на размере 0,490 мм проводился в воздушной среде в течение 30 мин при температуре 1000 °C, охлаждение проходило также на воздухе. Рабочая длина образцов 200 мм, начальная расчетная (базовая) длина образца 100 мм.

С помощью специализированного программного обеспечения Bluehill Lite для каждого образца была построена диаграмма растяжения в координатах нагрузка P – удлинение Δl , определены условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, временное сопротивление разрыву σ_b , относительное удлинение и модуль Юнга. Полученная диаграмма растяжения обрабатывалась в программе Microsoft Office Excel, где дополнительно были рассчитаны относительное обжатие по площади, логарифмическая степень деформации, степень деформации сдвига.

Построение кривых упрочнения вели по двум методикам. Первая заключается в обработке диаграмм растяжения образцов испытанных в отожженном состоянии. При использовании данной методики трудно получить значительные степени деформации из-за раннего образования шейки и,

следовательно, нарушения основного условия определения сопротивления деформации – одноосного напряженного состояния. Полученная диаграмма перестраивалась в координаты истинное напряжение σ – логарифмическая степень деформации ε с учетом выполнения закона Гука, при этом $\sigma_s = P_i/F_i$, где P_i – сила растяжения в i -ый момент времени. Кривые упрочнения сплавов приведены на рис. 1 и 2. Кривые упрочнения представлены в виде линий, соединяющих экспериментальные точки, которые не показаны на рисунке для более наглядного отображения.

Полученные кривые упрочнения аппроксимировали методом наименьших квадратов с помощью программы Mathcad. Линии регрессии описывались степенной зависимостью Людвига, которая устанавливает связь между сопротивлением деформации и логарифмической степенью деформации в виде $\sigma_s = a + b \cdot \varepsilon^c$, где

σ_s – сопротивление деформации, ε – логарифмическая степень деформации, a – предел упругости, b – коэффициент упрочнения, c – показатель упрочнения. Таким образом, для каждого сплава получалось три степенных зависимости, которые далее усреднялись между собой для получения единой зависимости. В итоге получились следующие зависимости: для сплава ПЛРД – 10 – $\sigma_s = 203 + 247 \cdot \varepsilon^{0,354}$, для сплава ПЛРД – 10 ДУ – $\sigma_s = 241 + 444 \cdot \varepsilon^{0,419}$. Из полученных данных видно, что значения всех коэффициентов в формуле для дисперсно-упрочненного сплава платины оказываются выше. В том числе оказывается выше напряжение начала пластического течения для ненагартованного металла и выше прирост степени упрочнения от приложенной деформации.

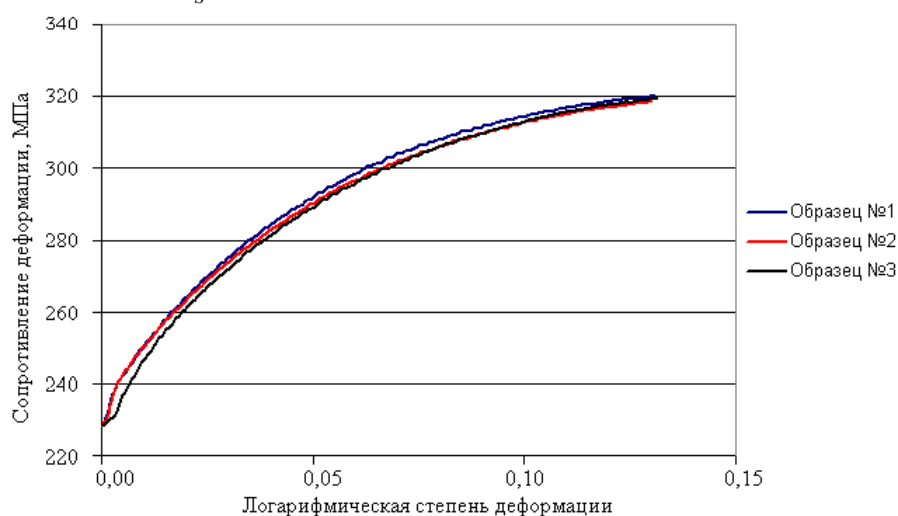


Рис. 1. Кривые упрочнения сплава ПЛРД – 10

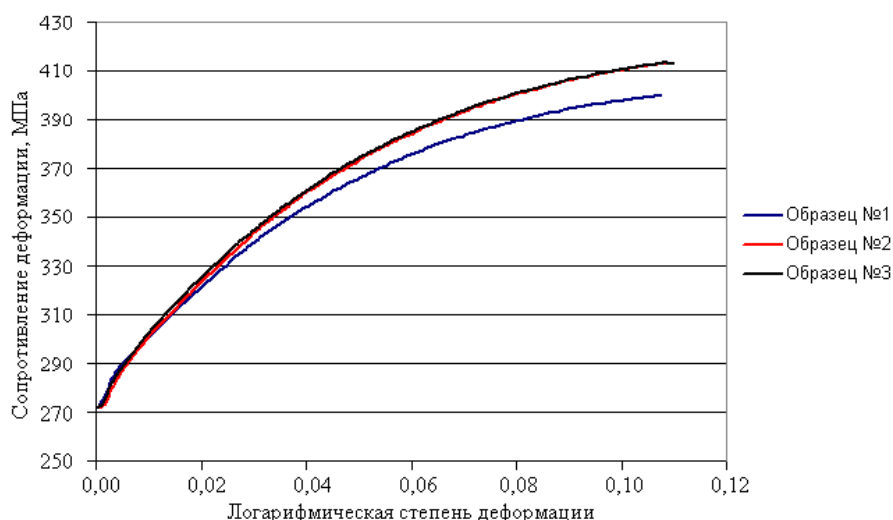


Рис. 2. Кривые упрочнения сплава ПЛРД – 10 ДУ

Недостаток данного метода построения кривых упрочнения по результатам испытания на растяжение состоит в невозможности непосредственно определить сопротивление

деформации при деформациях выше, чем они определены образованием шейки. Таким образом, следует признать, что данные зависимости дают надежные результаты для определения σ_s при ε до

0,2. Более широкую информацию дает измерение условного предела текучести, что применительно к

платине было применено в работе [4].

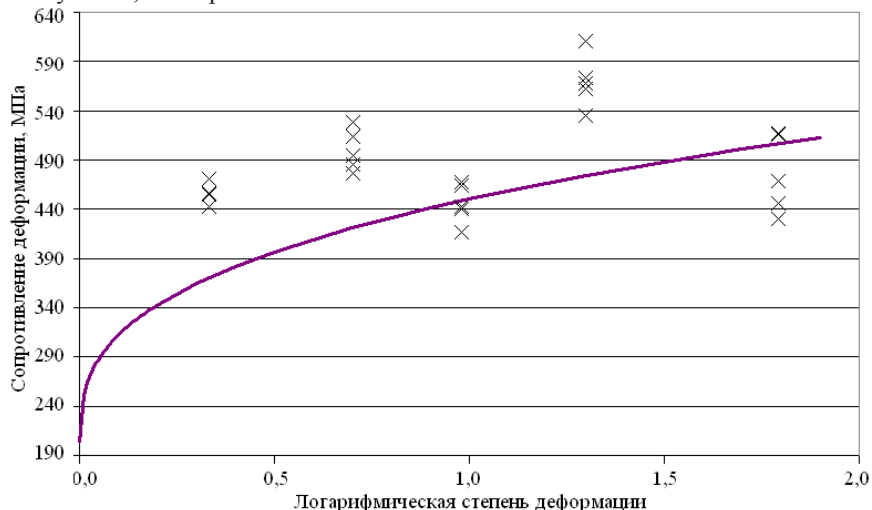


Рис. 3. Зависимость сопротивления деформации сплава ПЛРд – 10 от логарифмической степени деформации (точки – экспериментальные данные, полученные по второй методике, линия – по уравнению регрессии, полученному по первой методике)

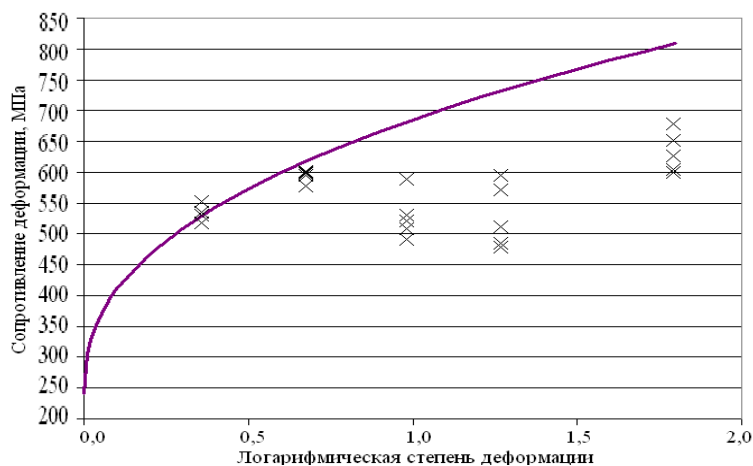


Рис. 4 Зависимость сопротивления деформации сплава ПЛРд – 10 ДУ от логарифмической степени деформации (точки – экспериментальные данные, полученные по второй методике, линия – по уравнению регрессии, полученному по первой методике)

Дальнейшее исследование было направлено на увеличение показателей деформации в область повышенных значений. Это делалось путем отбора образцов по маршруту волочения и измерением свойств после некоторых проходов волочения. В данной методике сопротивление деформации оценивается величиной условного предела текучести. В итоге для каждого сплава было получено еще по пять значений сопротивления деформации, приравненного условному пределу текучести, для пяти разных значений логарифмической деформации, достигающей $\epsilon = 1,8$. Полученные данные показаны на рис. 3 и 4.

Полученные данные можно сравнить с показателями твердости в зависимости от относительного обжатия (рис.5), приведенные на сайте всемирно известной компании Johnson Matthey, специализирующейся на обработке платиновых сплавов.

Как видно из рассмотрения графика, сплав отличается аномальным упрочнением. В области деформации на уровне 70 % относительного обжатия наступает разупрочнение, сопровождающееся дальнейшим упрочнением. Причины такого явления оказались не выяснены, не удалось найти сведения, объясняющие это явление и в мировой литературе. Поэтому крайне желательно проведение дополнительных исследований, направленных на изучение явления с позиции материаловедения.

Пересчет значения относительного обжатия, равного 70% на значение степени деформации показывает, что оно равно 1,2, это именно то критическое значение, при котором в опытах наблюдалось снижение сопротивления деформации. Это снижение трудно объяснить влиянием дисперсного упрочнения, поскольку оно наблюдается как для сплава ПЛРд – 10 ДУ, так и для сплава ПЛРд – 10.

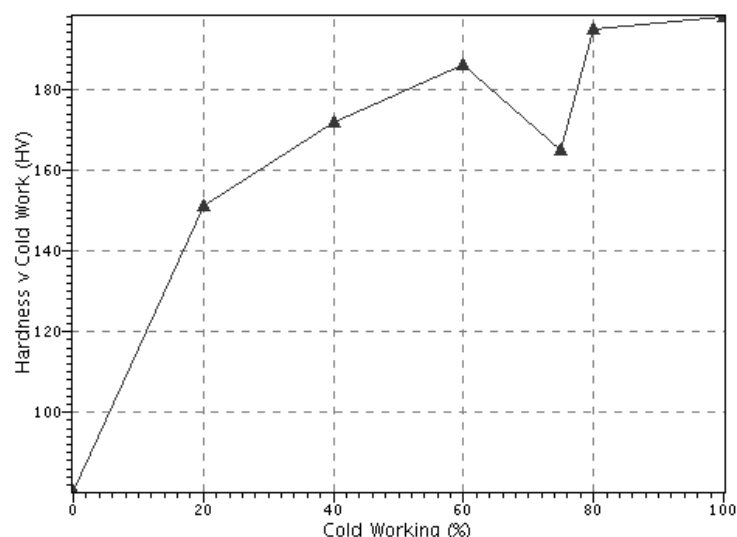


Рис.5. Зависимость твердости по Виккерсу от уровня холодной обработки сплава ПлРд – 10[5]

С производственной точки зрения в технологии волочения проволоки разупрочнение является крайне нежелательным явлением, поскольку оно ослабляет передний конец заготовки. В результате возможно проявление повышенной обрывности при волочении. Поэтому полученные данные о немонотонности процесса нагартовки платины могут объяснить причины повышенной обрывности и могут быть предприняты меры по ее снижению, например, за счет корректировки режима обжатов по проходам волочения.

Литература

1. Darling A. S., Selman G. L., Bourne A. A. Dispersion Strengthened Platinum. Improved high temperature creep properties. *Platinum Metals Rev.*, 1968, V. 12, (1) P. 7-13.
2. Qiaoxin Zhang, Dongming Zhang, Shichong Jia, Wulin Shong. Microstructure and Properties of Some Dispersion Strengthened Platinum Alloys. The influence of yttrium and zirconium additions. *Platinum Metals Rev.*, 1995. V.39, (4). P. 167-171.
3. Zbigniew M. Rdzawski, Jerzy P. Stobrawa. Microstructure and properties of the new Pt–Rh based alloys for high-temperature applications. *Journal of Materials Processing Technology*. 2004. V. 153–154. P. 681–687.
4. Loginov Yu.N., Ermakov A.V., Grohovskaya L.G., Studenok G.I. Annealing characteristics and strain resistance of 99.93 wt.% Platinum. *Platinum metals Rev.*, 2007, V.51(4). P.178-184.
5. The PGM Database [Электронный ресурс] : collection of published data and internal Johnson Matthey data defining the physical properties and characteristics of platinum group metals and their alloys. – Электрон. дан. – Режим доступа: <http://www.pgmdatabase.com/jmpgm/index.jsp>. - Загл. с экрана. – Яз. англ.